

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

AK

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平4-145354

⑮ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)5月19日

G 01 N 27/12

C

8310-2J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全7頁)

⑭ 発明の名称 自動車の外気導入制御用ガスセンサ

⑯ 特 願 平2-269764

⑰ 出 願 平2(1990)10月8日

⑱ 発 明 者 松 浦 吉 展 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社内  
⑱ 発 明 者 上 野 博 信 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社内  
⑱ 発 明 者 村 山 英 美 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号 フィガロ技研株式会社内  
⑲ 出 願 人 フィガロ技研株式会社 大阪府箕面市船場西1丁目5番3号  
⑲ 代 理 人 弁理士 塩 入 明 外1名

### 明 細 書

発明の名称 自動車の外気導入制御用ガスセンサ  
特許請求の範囲

(1)  $WO_x$  厚膜に Re, S, Pb, Ru からなる群の少なくとも一員の元素を添加した自動車の外気導入制御用ガスセンサ。

発明の詳細な説明

[発明の利用分野]

この発明は自動車の外気導入制御用ガスセンサに関し、特に経時劣化の防止と高速応答性の確保とに関する。

[従来技術]

発明者らは、 $WO_x$  を用いた自動車の外気導入制御用ガスセンサを提案した(特願平2-177,982号)。検出目標はガソリン車の排ガスではなくディーゼル車の排ガスに置き、排ガスに対する人の臭いの感覚に検出目標を一致させた。またガスセンサの材料には $WO_x$  を用い、厚膜と薄膜との双方を検討したが、感度の初期値の高い $W$

$O_x$  薄膜を主に検討した。しかし $WO_x$  への添加物は検討せず、単味の $WO_x$  を用いた。

自動車の外気導入制御用ガスセンサは、外気の汚染を検出して、外気を車室内に取り入れるか車室内の空気を循環させるかを決定するためのものである。検出目標となるのは主として前方を走行する車両からの排ガスである。ガスセンサの信号処理では基準値を用い、基準値からのセンサ出力の変化で外気の汚染を検出する。基準値の取り出し方には種々のものが提案されているが、主なものは、1分間隔でランダムにセンサ出力をサンプリングしこれを基準値とする、あるいはセンサ信号の包絡線を取り出し包絡線上に基準値を求めるものである。いずれの場合も、センサ信号の絶対値を用いず、基準値に対する相対値を用いる点が特徴である。基準値を用いることにより、センサ出力の絶対値自体は重要ではなく、センサ出力の絶対値が変動しても問題はない。しかし排ガスへのセンサの感度(排ガスとの接触の前後での出力の変化幅)や応答速度は低下してはならない。ま

た自動車の外気導入制御では外気の汚染を速やかに検出することが重要で、高速応答性能が要求される。

発明者は、WO<sub>3</sub>薄膜を用いたガスセンサの経時特性をモニタした結果、WO<sub>3</sub>薄膜ではセンサの感度や応答性能も経時的に劣化することを見出した。これに対してWO<sub>3</sub>の厚膜では経時劣化は小さく、またWO<sub>3</sub>に特定の添加物を加えることにより応答性能を改善し得ることが判明した。

#### [発明の課題]

この発明の課題は、経時劣化が小さく、かつ高速応答性を有する、自動車の外気導入制御用ガスセンサを提供することにある。

#### [発明の構成]

この発明の自動車の外気導入制御用ガスセンサは、WO<sub>3</sub>厚膜にRe, S, Pb, Ruからなる群の少なくとも一員の元素を添加したことを特徴とする。WO<sub>3</sub>厚膜は、厚さ例えば5~50μm、より好ましくは10~20μmとし、加えるRe, S, Pb, Ruは金属、酸化物、あるいは塩とし

とを接続し、負荷抵抗への出力をセンサ出力として用いた。

#### ガスセンサの調製

ガスセンサの製造方法を示す。市販のWO<sub>3</sub>粉末(試薬特級)を用い、粉末後に500℃で1時間空気中で焼成し、WO<sub>3</sub>粉末とした。WO<sub>3</sub>粉末を厚さ10~20μmに印刷し、シリカゾルバインダーを数wt%含浸させて700℃で空気中で焼結した。焼結後のWO<sub>3</sub>厚膜に硝酸水溶液で添加物を含浸させ、700℃で再度焼結してガス応答部4や補償用のWO<sub>3</sub>厚膜6とした。Sの添加は希硫酸の含浸で行い、Pbを添加する場合には塩化白金酸を用い、Pdの場合にはPdの王水溶液を用いた。添加物の水溶液はいずれも0.03 mol/L濃度を原則とし、0.01 mol/L~0.1 mol/Lの範囲で実験した。しかしいずれの添加物でも添加物濃度への依存性は見られず、添加物濃度は重要ではないことが判明した。実験で用いた含浸法では、0.03 mol/Lの濃度は添加元素とWとの原子比で約0.3 at%に相当し、添

て存在させる。

WO<sub>3</sub>の薄膜ではなく厚膜を用いることにより、感度や応答性能の経時劣化を抑制できる。即ちWO<sub>3</sub>の薄膜と厚膜とでは、感度や応答速度の耐久性に大差がある。Re, S, Pb, Ruは、経時劣化を更に抑制しあるいは応答速度を高めるための添加物である。例えばReやSは応答速度の低下の防止に有効で、PbやRuでは応答速度の初期値が速いとともに応答性能の劣化も小さい。

#### [実施例]

##### ガスセンサの構造

第20図、第21図に、ガスセンサの構造を示す。図において、2はアルミナ等の基板で、4はWO<sub>3</sub>厚膜にRe等を添加したガス応答部、6は補償用のWO<sub>3</sub>厚膜で材質はガス応答部4と同一あるいはWO<sub>3</sub>単体の厚膜とし、8は雰囲気遮断用のガラスコート膜、10, 12, 14は電極、16はRuO<sub>2</sub>等のヒータである。実験では特に示さない限り補償用のWO<sub>3</sub>厚膜6を用いず、WO<sub>3</sub>厚膜のガス応答部4に負荷抵抗と5Vの直流電源

添加物濃度はWとの原子比で0.1~1 at%の範囲に相当する。Re等の添加物濃度はWとの原子比で一般的には0.03~10 at%、より具体的には0.05~5 at%、更に具体的には0.05~2 at%とする。Re等の添加物は主として酸化物として存在すると考えられるが、一部が塩としてあるいは金属に還元されて存在することも考えられる。またWO<sub>3</sub>厚膜は部分的に還元されてWO<sub>2</sub>として存在することも考えられる。

これとは別に比較例として、真空蒸着でWO<sub>3</sub>薄膜(膜厚0.64μm)ガスセンサを調製した。

#### 特性

第1図~第19図に、ガスセンサの特性を示す。各図において、実線はセンサ特性の初期値を、破線は48日経過後の特性を示す。図の上部に材料の種類を記入し、いずれも0.03 mol/Lの濃度の溶液で含浸させたものである。ガスセンサの使用温度はいずれも300℃で、経時変化は室内で48日間ガスセンサを300℃に加熱した後に測定した。図の縦軸はセンサ抵抗Rsを示す。用い

たガスは $H_2$  1000ppm (可燃性ガス感度の評価用)、 $NO_2$  1ppm (ディーゼル排ガス感度の参考)、ガソリン車からの排ガスをエアバックで捕集し5000ppmに希釈したもの(ガソリン排ガス)、ディーゼル車からの排ガスをエアバックで捕集後5000ppmに希釈したもの(ディーゼル排ガス)の4種である。ガソリン車の排ガスへの嗅覚は鈍く、ディーゼル車の排ガスへの嗅覚は鋭いので、センサ感度はディーゼル排ガスに高いことが望まれる。またガソリン排ガスへの感度とディーゼル排ガスへの感度との方向は逆で、ガソリン排ガスへの感度はディーゼル排ガスへの感度を鈍らせるので、ガソリン排ガスへの感度は低いことが望ましい。

図に示したセンサを表1に示す。

表 1

図の番号	試料	ガス	経時変化
第1図	$WO_3/Re$	$H_2$	低感度化
第2図	$WO_3/Re$	$NO_2$	高感度化
第3図	$WO_3/Re$	ガソリン	低感度化
第4図	$WO_3/Re$	ディーゼル	高感度化 かつ高速応答化
第5図	$WO_3/S$	ガソリン	低感度化
第6図	$WO_3/S$	ディーゼル	高速応答化
第7図	$WO_3/Pb$	ガソリン	低感度化
第8図	$WO_3/Pb$	ディーゼル	僅かに低感度化
第9図	$WO_3/Ru$	ガソリン	不変
第10図	$WO_3/Ru$	ディーゼル	不変
第11図*	$WO_3$ 単味	$H_2$	不変
第12図*	$WO_3$ 単味	$NO_2$	高速応答化
第13図*	$WO_3$ 単味	ガソリン	低感度化
第14図*	$WO_3$ 単味	ディーゼル	低感度化 かつ低速応答化

表 1 (続き)

図の番号	試料	ガス	特 徴
第15図*	$WO_3/Pt$	ガソリン	高感度
第16図*	$WO_3/Pt$	ディーゼル	低感度
第17図*	$WO_3/V$	ガソリン	高感度
第18図*	$WO_3/V$	ディーゼル	低感度
第19図*	$WO_3$ 薄膜	ディーゼル	初期値と20日後 40日後の応答を表示、経時的に 低感度化かつ低速応答化

\* 第11図～第19図は比較例、  
第15図～第18図のセンサはディーゼル感度が不足で初期特性のみ測定、  
第19図の $WO_3$ 薄膜は添加物無添加、  
他は厚さ10～20 $\mu m$ の $WO_3$ 厚膜、  
添加物は0.03mol/L水溶液で含浸。

発明者はこれ以外に、Pt類似の材料としてPdとRhを添加したが、結果はPtに類似でディーゼル排ガス感度を低下させガソリン排ガス感度

を増加させた。またV以外にFe、Co、Mn等の遷移金属を添加したが、同様にディーゼル感度を低下させガソリン感度を増加させた。一方加えたRe、S、Pb、Ruはいずれも触媒活性の低い材料で、触媒活性の低いものの方が添加物として好ましい。

図から明らかなように、 $WO_3$ 薄膜は経時的にディーゼル排ガスに低感度化し、かつ応答速度も低下する。これに対し $WO_3$ 厚膜の経時劣化は小さいが、無添加のもの(第14図)ではディーゼル排ガスへの応答速度の低下と低感度化とが生じた。 $WO_3/Re$ (第4図)ではディーゼル排ガスへの高感度化と高速応答化とが見られ、 $WO_3/S$ (第6図)では低感度化が生じるが高速応答化により感度の低下以上の効果が得られる。 $WO_3/Pb$ (第8図)では僅かな低感度化が生じるが、感度低下の程度が小さい。更に $WO_3/Ru$ (第10図)でのディーゼル感度は安定である。発明者は添加濃度を0.01mol/L水溶液から0.1mol/L水溶液の範囲で変化させたが、結果に極

加 濃度依存性は小さく、 $0.03 \text{ mol/L}$ の場合と類似の結果が得られた。

自動車の外気導入制御用ガスセンサは、風や周囲の温度等の変化でノイズを生じる。これらを補償するには、補償用の $\text{WO}_3$ 厚膜6をガラス被覆8で外気から遮断し補償片とすれば良い。第22図に突車走行でのガス感応部4の出力 $V_1$ と、補償片で補償済みの出力 $V_1/V_2$ を示す。 $V_1$ は補償片に接続した負荷抵抗への出力である。図の矢印が乗員が臭いを感じた時点を示し、未補償の出力 $V_1$ では種々の緩慢なノイズが生じているのに対し、補償済みの出力 $V_1/V_2$ ではノイズは少なく出力はクリアである。

#### [発明の効果]

この発明の自動車の外気導入制御用のガスセンサは、

- (1) ディーゼル排ガスに高感度でガソリン排ガスに低感度であり、人の嗅覚が鈍いディーゼル排ガスを高感度で検出できる、
- (2) ガソリン排ガスへの感度は低く、ガソリン

排ガスとディーゼル排ガスとが共存しても、ディーゼル排ガスを検出できる、

(3) 感度や応答性能の経時劣化が小さい、との効果が得られる。

#### 図面の簡単な説明

- 第1図～第10図は実施例の特性図、  
第11図～第19図は従来例の特性図、  
第20図は実施例のガスセンサの平面図、  
第21図はその断面図、  
第22図は突車走行での実施例の特性図である。

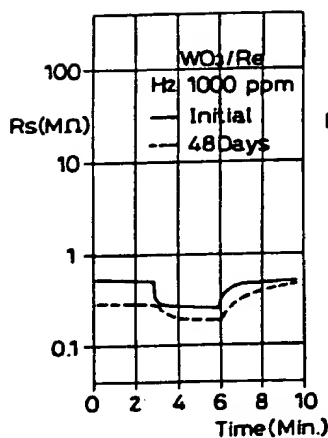
特許出願人

フィガロ技研株式会社

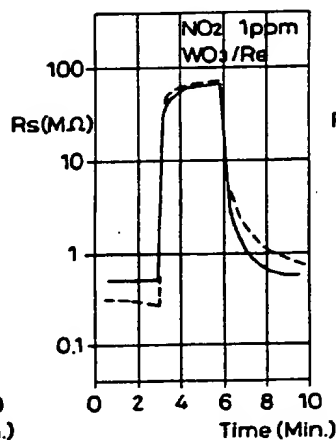
代理人 弁理士 (8683) 堀入 明 他1名



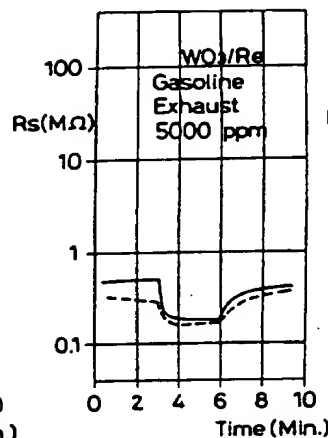
第1図



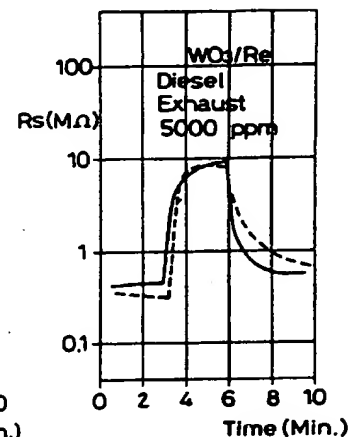
第2図



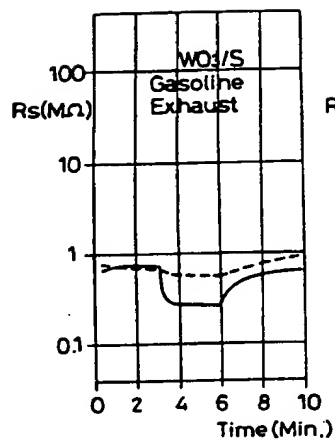
第3図



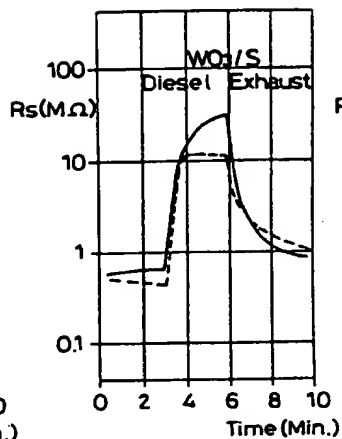
第4図



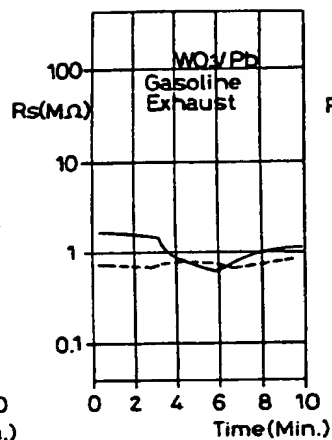
第 5 図



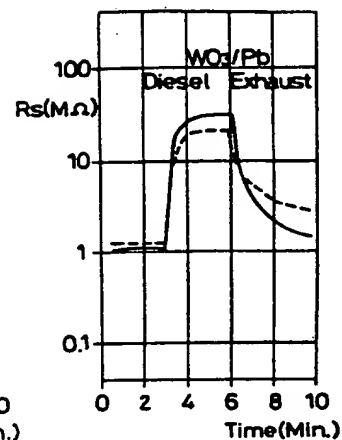
第 6 図



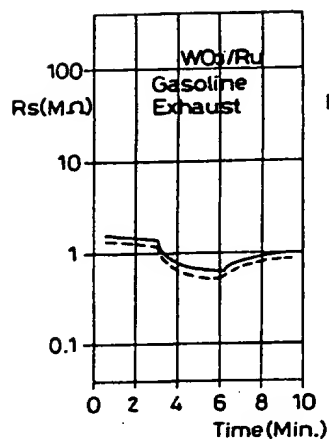
第 7 図



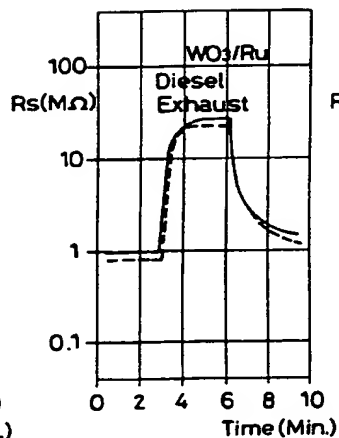
第 8 図



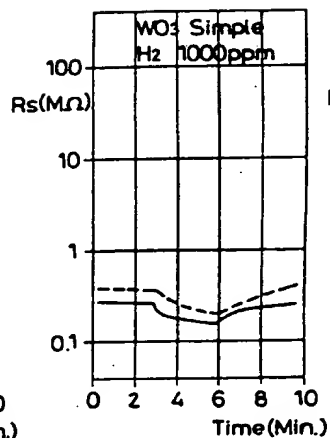
第 9 図



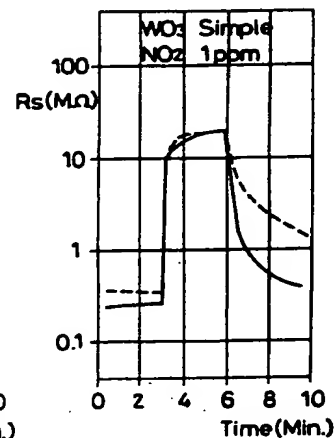
第 10 図



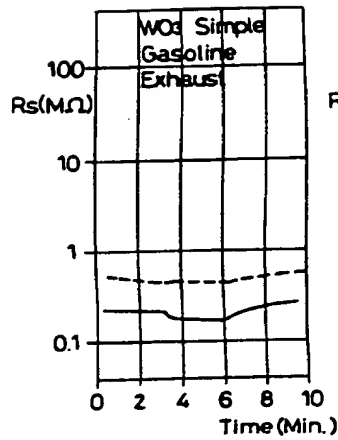
第 11 図



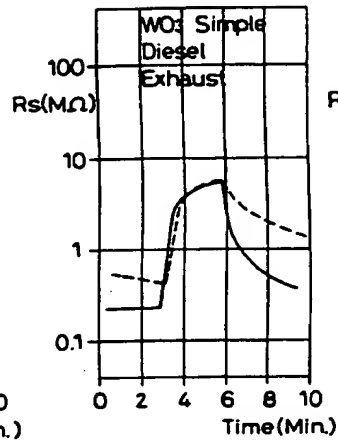
第 12 図



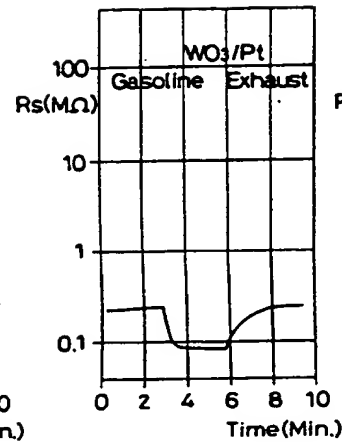
第 13 図



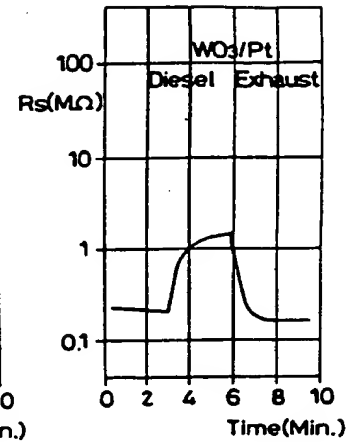
第 14 図



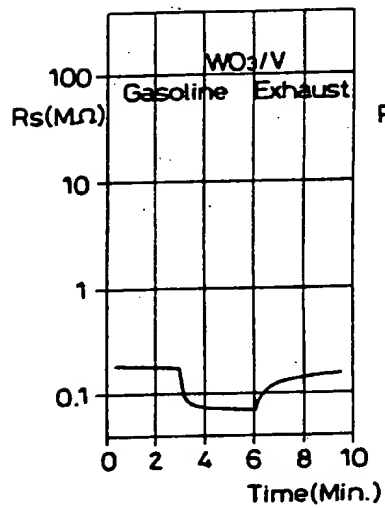
第 15 図



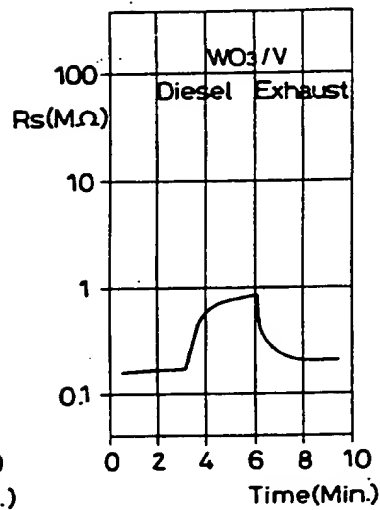
第 16 図



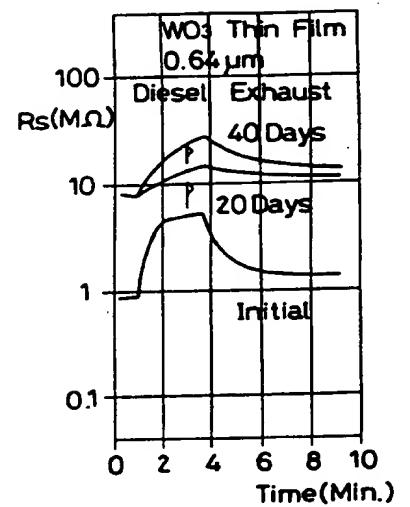
第 17 図



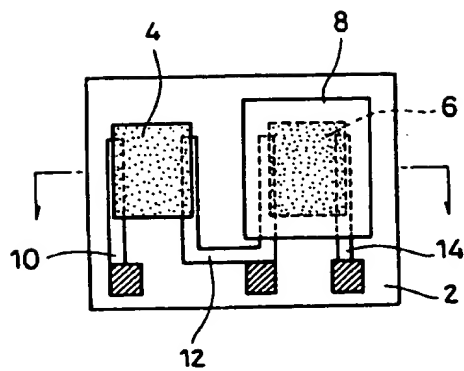
第 18 図



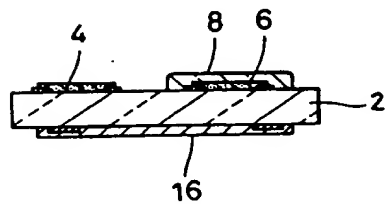
第 19 図



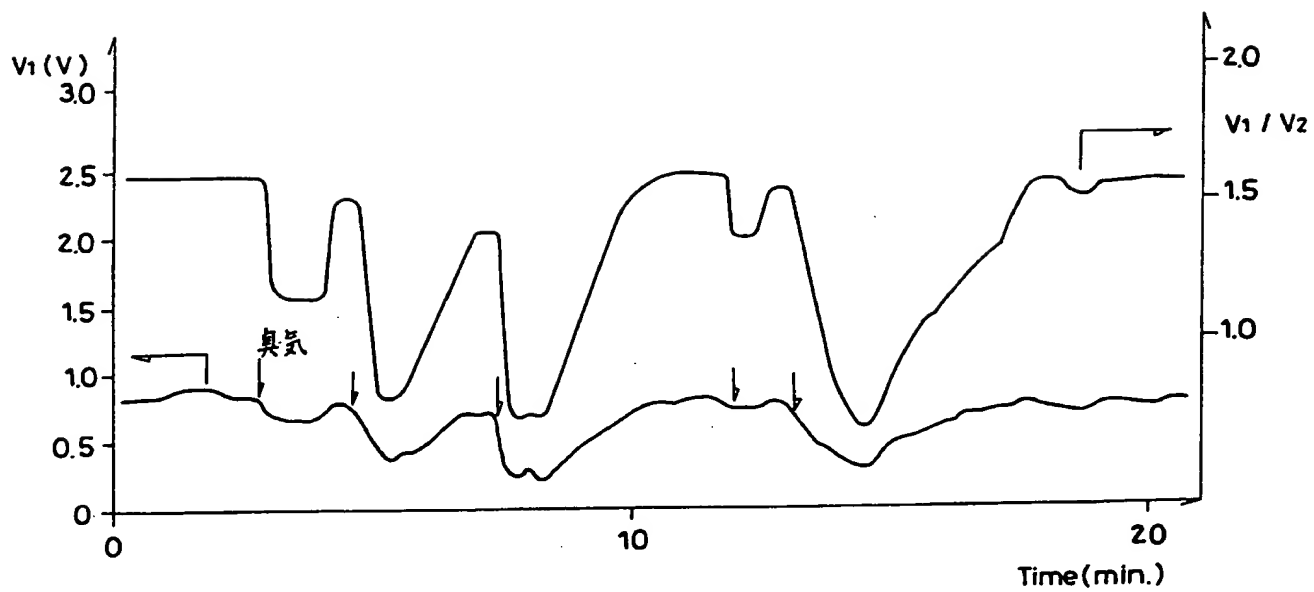
第 20 図



第 21 図



第 22 図





Japanese Patent Laid-Open No. 145354/1992

(43) Laid-Open Date: May 19, 1992

Examination Request: Unrequested

(21) Application No. 269764/1990

(22) Application Date: October 8, 1990

(72) Inventor: Yoshinori Matsu-ura in Figaro Giken Co.,  
Ltd.

(72) Inventor: Hironobu Ueno in Figaro Giken Co., Ltd.

(72) Inventor: Hidemi Murayama in Figaro Giken Co., Ltd.

(71) Applicant: Figaro Giken Co., Ltd. in Osaka, Japan

(74) Patent Attorney: Akira Shioiri and one other

## Specification

### Title of the Invention

### GAS SENSOR FOR OUTSIDE AIR INTRODUCING CONTROL OF AUTOMOBILE

#### Claim

(1) A gas sensor for an automobile which controls introduction of outside air, in which at least one of the elements of the group consisting of Re, S, Pb and Ru is added to a WO<sub>3</sub> thick film.

#### Detailed Description of the Invention

##### [Industrial Field of Application]

This invention relates to a gas sensor for an automobile which controls introduction of outside air, and particularly, relates to the prevention of deterioration of the gas sensor with the passage of time, and assuring reliable use at high speeds.

##### [Prior Art]

The inventors previously proposed a gas sensor for an automobile which controls introduction of outside air using WO<sub>3</sub>, (Japanese Patent Laid-Open No. 177,982/1990). The target for detection was set to be the exhaust gas of a diesel car instead of the exhaust gas of a gasoline car, and was adjusted to have the same sensitivity as the sense

of smell of a man with respect to the exhaust gas. Further, WO<sub>3</sub> was used as the material of the gas sensor, and both a thick film and a thin film were considered. A WO<sub>3</sub> thin film having a high initial sensitivity value was the main substance considered. However, no additive to WO<sub>3</sub> was considered, and simple WO<sub>3</sub> was used.

The is used to detect pollution of the outside air, and determine whether the outside air is to be taken into the car interior, or the air within the car room is to be circulated. The main target for detection is set to be the exhaust gas from a vehicle moving forward. In the signal processing of the gas sensor, a reference value is used, and the pollution of the outside air is detected by a variance in sensor output from the reference value. Various kinds of methods for obtaining the reference value are proposed, but in the recommended method the sensor output is sampled at random at intervals of one minute, and this sampled sensor output is set to be the reference value. In another method, an envelope curve of a sensor signal is derived and the reference value is set to be on this envelope curve. In any case, it is characteristic of this method that not the value of the sensor signal itself, but rather the value relative to the reference value is used. The value of the sensor output itself is not important when using the reference value, and there is no

problem even when the value of the sensor output is changed. However, the sensitivity (a change width of the output before and after contact with the exhaust gas) of the sensor to the exhaust gas and a response speed should not be reduced. Further, in the control of introduction of outside air into the automobile, it is important to rapidly detect the pollution of the outside air, and high speed response performance is required.

The inventors have found that the sensitivity and the response performance of the sensor are deteriorated with the passage of time in the  $WO_3$  thin film as a result of monitoring changes in characteristics of the gas sensor using the  $WO_3$  thin film with the passage of time. In contrast to this, it has become clear that the deterioration with the passage of time is small in the thick film of  $WO_3$ , and the response performance can be improved by adding a specific additive to  $WO_3$ .

#### [Object of the Invention]

An object of this invention is to provide a gas sensor for an automobile which controls introduction of outside air having reduced deterioration with the passage of time and high speed response.

#### [Construction of the Invention]

A gas sensor for an automobile which controls introduction of outside air in this invention is characterized in that

at least one of the elements of the group consisting of Re, S, Pb and Ru is added to a WO<sub>3</sub> thick film. For example, the WO<sub>3</sub> thick film has a thickness from 5 to 50  $\mu$ m, and preferably has a thickness from 10 to 20  $\mu$ m. The added Re, S, Pb and Ru are set to exist as a metal, an oxide or a salt.

The deteriorations of sensitivity and response performance with the passage of time can be restrained by using the thick film of WO<sub>3</sub> instead of the thin film of WO<sub>3</sub>. In other words, there is a large difference in durability of the thin and thick films of WO<sub>3</sub> with regard to sensitivity and the response speed. Re, S, Pb and Ru are additives for further restraining the deterioration with the passage of time or increasing the response speed. For example, Re and S are effective to prevent a reduction in the response speed. With use of Pb or Ru, the initial value of the response speed is high and the deterioration of the response performance is small.

[Embodiment]

#### Structure of gas sensor

Figs. 20 and 21 show the structure of a gas sensor. In these figures, reference numerals 2, 4 and 6 respectively designate a substrate of alumina, etc., a gas sensitive portion formed by adding Re, etc. to a WO<sub>3</sub> thick film, and a WO<sub>3</sub> thick film for compensation. The material

of the WO<sub>3</sub> thick film 6 is the same as the gas sensitive portion 4, or is a thick film of simple WO<sub>3</sub>. Reference numeral 8 designates a glass coat film for shutting out the atmosphere. Reference numerals 10, 12 and 14 designate electrodes. Reference numeral 16 designates a heater made of RuO<sub>2</sub>, etc. In an experiment, no WO<sub>3</sub> thick film 6 for compensation is used unless it is specifically called for in a particular case. A load resistor and a direct current power source of 5 V are connected to the gas sensitive portion 4 of the WO<sub>3</sub> thick film, with the output to the load resistor being the sensor output.

#### Manufacture of gas sensor

A manufacturing method of the gas sensor will be shown. WO<sub>3</sub> powder body (special grade reagent) sold on the market is used and burned in air for one hour at 500 °C after the WO<sub>3</sub> powder body is pulverized so that WO<sub>3</sub> powder is obtained. The WO<sub>3</sub> powder is then printed such that this powder has a thickness from 10 to 20 μm. The WO<sub>3</sub> powder is impregnated with several % by weight of silica sol binder and is then burned in the air at 700 °C. The burned WO<sub>3</sub> thick film is impregnated with an additive by a nitric acid aqueous solution, and is again burned at 700 °C and is set to serve as the gas sensitive portion 4 and the WO<sub>3</sub> thick film 6 for compensation. Sulfur (S) is added by the impregnation of dilute sulfuric acid, and platinum acid

chloride is used when Pt is added. When Pd is added, an aqua regia solution of Pd is used. The aqueous solution of the additive is set to 0.03 mol/L in concentration in principle in any case, and experiments are performed in a range from 0.01 mol/L to 0.1 mol/L. However, it was clear with respect to any additive that no dependence on the additive concentration is seen and additive concentration is not important. In an impregnating method used in the experiment, the concentration of 0.03 mol/L is about 0.3 atm% in atomic percentage of the additive element and tungsten (W), and the additive concentration is in a range from 0.1 to 1 atm% (atom percentage) with respect to W. The additive concentration of Re, etc. generally ranges from 0.03 to 10 atm% with respect to W, and concretely ranges from 0.05 to 5 atm%, and further concretely ranges from 0.05 to 2 atm%. It is considered that the additives of Re, etc. mainly exists as oxides. However, it is also considered that a portion of this additive exists as a salt, or is reduced to a metal and exists as this metal. It is further considered that the WO<sub>3</sub> thick film is partially reduced and exists as WO<sub>3-x</sub>.

In contrast, a WO<sub>3</sub> thin film (0.64  $\mu$ m in film thickness) gas sensor was manufactured by vacuum evaporation as a comparison example.

### Characteristics

Figs. 1 to 19 show characteristics of the gas sensor. In each figure, a solid line shows an initial value of the sensor characteristics, and a broken line shows the sensor characteristics after 48 days have passed. The composition of material is described in an upper portion of each figure, and the impregnation is performed by a solution of 0.03 mol/L in concentration in any figure. The temperature of the gas sensor in use is 300°C in any figure, and the change in characteristics with the passage of time is measured after the gas sensor is heated to 300 °C for 48 days within a room. The axis of ordinate of each figure shows a sensor resistor  $R_s$ . Four kinds of gas were used: 1000 ppm of  $H_2$  (for evaluation of inflammable gas sensitivity), 1 ppm of  $NO_2$  (reference of diesel exhaust gas sensitivity), an exhaust gas from a gasoline car collected by an air pack and diluted to 5000 ppm (gasoline exhaust gas), and an exhaust gas from a diesel car collected by the air pack and then diluted to 5000 ppm (diesel exhaust gas). The exhaust gas of a gasoline-using car is not smelled small amounts, whereas the exhaust gas of a diesel-using car is readily smelled. Accordingly, it is desirable to set the sensor sensitivity to be high in the diesel exhaust gas. Further, the change in sensitivity to the gasoline exhaust gas and to the diesel



exhaust gas are reverse in direction, one increasing when the other decreases, and the sensitivity to the gasoline exhaust gas makes the sensitivity to the diesel exhaust gas dull. Accordingly, it is desirable to set the sensitivity to the gasoline exhaust gas to be low.

The sensor shown in each figure is shown in Table 1.

Table 1

<u>Figure number</u>	<u>Sample</u>	<u>Gas</u>	<u>Change with the passage of time</u>
Fig. 1	WO <sub>3</sub> /Re	H <sub>2</sub>	reduction in sensitivity
Fig. 2	WO <sub>3</sub> /Re	NO <sub>2</sub>	increase in sensitivity
Fig. 3	WO <sub>3</sub> /Re	gasoline	reduction in sensitivity
Fig. 4	WO <sub>3</sub> /Re	diesel	increase in sensitivity and high speed response
Fig. 5	WO <sub>3</sub> /S	gasoline	reduction in sensitivity
Fig. 6	WO <sub>3</sub> /S	diesel	high speed response
Fig. 7	WO <sub>3</sub> /Pb	gasoline	reduction in sensitivity
Fig. 8	WO <sub>3</sub> /Pb	diesel	slight reduction in sensitivity
Fig. 9	WO <sub>3</sub> /Ru	gasoline	no change
Fig. 10	WO <sub>3</sub> /Ru	diesel	no change
Fig. 11*	simple WO <sub>3</sub>	H <sub>2</sub>	no change
Fig. 12*	simple WO <sub>3</sub>	NO <sub>2</sub>	high speed response
Fig. 13*	simple WO <sub>3</sub>	gasoline	reduction in sensitivity



as a material similar to Pt. As a result, similar to Pt, the diesel exhaust gas sensitivity is reduced and the gasoline exhaust gas sensitivity is increased. Further, transition metals such as Fe, Co, Mn, etc. are added in addition to V, but the diesel sensitivity is similarly reduced and the gasoline sensitivity is increased. The added Re, S, Pb and Ru all are materials having low catalyst activity, and such a material of low catalyst activity is preferable as an additive.

As can be seen from each figure, in the WO<sub>3</sub> thin film, the sensitivity of the diesel exhaust gas is reduced with the passage of time and the response speed is also reduced. In contrast to this, the deterioration of the WO<sub>3</sub> thick film with the passage of time is small, but reductions in response speed and sensitivity to the diesel exhaust gas are caused in the WO<sub>3</sub> thick film having no additive (Fig. 14). High sensitivity and high speed response to the diesel exhaust gas are seen in WO<sub>3</sub>/Re (Fig. 4). In WO<sub>3</sub>/S (Fig. 6), reduction in sensitivity occurs, but effects equal to or greater than the reduction in sensitivity are obtained by the high speed response. In WO<sub>3</sub>/Pb (Fig. 8), a slight reduction in sensitivity is caused, but the degree is small. Further, in WO<sub>3</sub>/Ru (Fig. 10), the diesel sensitivity is stable. The inventors changed the additive concentration in a range from a 0.01

mol/L aqueous solution to a 0.1 mol/L aqueous solution. However, the results showed that the dependence on the additive concentration is small, effects similar to those in the case of 0.03 mol/L being obtained.

In the gas sensor for an automobile which controls introduction of outside air, noises are caused by changes in wind and ambient temperature and humidity, etc. To compensate for these, it is sufficient to block the outside air by the compensation piece formed by WO, thick film 6 for compensation upon which is set a glass coating 8. Fig. 22 shows the output  $V_1$  of the gas responsive portion 4 in the actual running of the car, and an output  $V_1/V_2$  compensated by the compensation piece.  $V_2$  is an output to a load resistor connected to the compensation piece. The arrow of Fig. 22 shows a time point at which a rider senses a smell, and various extended noises are in the uncompensated output  $V_1$ . In contrast to this, in the compensated output  $V_1/V_2$ , the number of noises is small and the output is clear.

#### [Advantage of the Invention]

The following effects are obtained in the gas sensor for an automobile which controls introduction of outside air in this invention.

- (1) The sensitivity to the diesel exhaust gas is high and the sensitivity to the gasoline exhaust gas is low, and

the diesel exhaust gas smelled in small amounts can be detected with high sensitivity.

(2) The sensitivity to the gasoline exhaust gas is low, and the diesel exhaust gas can be detected even when both the gasoline exhaust gas and the diesel exhaust gas exist.

(3) Deteriorations of sensitivity and response performance with the passage of time are small.

#### Brief Description of the Drawings

Figs. 1 to 10 are characteristic views of embodiments.

Figs. 11 to 19 are characteristic views of a conventional example.

Fig. 20 is a plan view of a gas sensor of an embodiment.

Fig. 21 is a sectional view of this gas sensor.

Fig. 22 is a characteristic view of the embodiment in the actual car running.

**DRAWINGS**

**FIG. 22**

**臭気 SMELL**